

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C07C 263/18, C08K 5/134</b>		<b>A1</b>	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 99/48863</b>
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. September 1999 (30.09.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP99/01689</b>		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 15. März 1999 (15.03.99)			
(30) Prioritätsdaten: 198 13 136.4 25. März 1998 (25.03.98) DE			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Köln (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RABE, Hansjürgen [DE/DE]; Domblick 20, D-51381 Köln (DE). GUPTA, Pramod [DE/DE]; Langemarck Strasse 27, D-50181 Bedburg (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).			
		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(54) Title: STABILISATION OF ORGANIC POLYISOCYANATES			
(54) Bezeichnung: STABILISIERUNG VON ORGANISCHEN POLYISOCYANATEN			
(57) Abstract			
The present invention relates to the use of 3,5-Di.tert.-butyl-4-hydroxy-phenyl propionic acid esters for stabilisation of organic polyisocyanates.			
(57) Zusammenfassung			
Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxy-phenylpropionsäureestern zur Stabilisierung von organischen Polyisocyanaten.			

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

### Stabilisierung von organischen Polyisocyanaten

5 Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionsäureestern zur Stabilisierung von Polyisocyanaten.

10 Die organischen Isocyanate haben für die Herstellung von Polyurethan-Kunststoffen hohe Bedeutung erlangt. So werden z.B. die organischen Polyisocyanate mit Polyolen (Polyether- und Polyesterpolyole) für die Schaumstoff-, Faser-, Film-, Elastomer- und Lack-Herstellung eingesetzt.

15 Die organischen Polyisocyanate neigen jedoch bei Lagerung, auch bei niedrigen Temperaturen, zur Verfärbung. Diese Eigenschaft ist besonders ausgeprägt, wenn die Lagerung bei höheren Temperaturen erfolgen muß, z.B. wenn die festen Polyisocyanate für eine homogene Reaktionsführung mit Reaktionspartnern, wie Polyetherpolyolen, Polyesterpolyolen oder Glykolen, zu Urethanen umgesetzt werden soll. Auch bei der Prepolymerherstellung muß die NCO-OH-Reaktion bei höheren Temperaturen durchgeführt werden. Dabei wird beobachtet, daß die Isocyanate sich sehr schnell verfärben, wenn keine Stabilisierung vorgenommen wurde.

20 Es wurde bereits vorgeschlagen, verschiedene Stabilisatoren organischen Polyisocyanaten zuzusetzen, um die Verfärbungsneigung der organischen Polyisocyanate zu verringern. Bekannte Stabilisatoren sind z.B. sterisch gehinderte Phenole, Di-alkyldiphenylamine, Phenothiazine, Phosphite bzw. Gemische von Vertretern aus diesen Substanzklassen (vgl. z.B. US 3 715 301, US 4 064 157, DT-OS 1 668 275, DT-AS 1 618 845).

30 Am häufigsten findet 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol (BHT) allein oder in Kombination mit weiteren Verbindungen der angeführten Stabilisatorenklassen Verwendung zur Stabilisierung von organischen Polyisocyanaten.

Nachteil von BHT ist die relativ hohe Flüchtigkeit und Migrationstendenz in Polyurethane umhüllende Substrate sowie die daraus resultierende starke Gelbfärbung der Substrate in NO<sub>x</sub>-belasteter Atmosphäre. Stabilisatoren ohne diese Nachteile sind daher von Interesse und es war Aufgabe der vorliegenden Erfindung, solche Materialien bereitzustellen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxy-phenylpropionsäure-estern als Stabilisatoren für organische Polyisocyanate, insbesondere für aromatische Polyisocyanate.

Als Ester der genannten Phenylpropionsäure kommen vor allem in Frage: der Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Tert.-Butylester, insbesondere der Methylester (BHPME).

Umsetzungen mit Polyisocyanaten verlangen eine ausgewogene Reaktivität, die auch durch Spuren anderer Verbindungen, wie z.B. Antioxidantien, nicht beeinflusst werden sollen.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß schon geringste Mengen von 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionsäure-ester von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 0,003 Gew.-%, bezogen auf Polyisocyanat, wirksam sind.

BHPME der z.B. durch basisch katalysierte Addition von Acrylsäuremethylester an 2,6-Di-tert.-butylphenol hergestellt wird und im Handel erhältlich ist, eignet sich bei allen gebräuchlichen Polyisocyanaten, einschließlich aliphatischen, aromatischen und cycloaliphatischen Polyisocyanaten. Als Beispiele sind zu erwähnen: Ethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, 4,4'-Methylen-bis-(cyclohexyldiisocyanat), m-Phenylendiisocyanat, p-Phenylendiisocyanat, Toluylen-2,4-diisocyanat, Toluylen-2,6-diisocyanat, 4,4'-Methylen-bis-(phenylisocyanat), 2,3'-Methylen-bis-(phenylisocyanat), 2,3-Methylen-bis-(phenylisocyanat), Toluylen-2,4,6-triisocyanat.

Die erfindungsgemäßen Phenylpropionsäureester können auch in Kombination mit bekannten Isocyanatstabilisatoren eingesetzt werden.

- 5 Die so stabilisierten organischen Polyisocyanate zeigen eine sehr stark verminderte Neigung zur Verfärbung bei Lagerung bei erhöhten Temperaturen und können mit Vorteil für die Herstellung von Polyurethanen eingesetzt werden. Die Polyurethane werden ihrerseits für Schaum-, Film-, Lack- oder Elastomerherstellung verwendet.
- 10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung soll anhand der folgenden Beispiele noch näher erläutert werden (%-Angaben bedeuten jeweils Gew.-% sowie alle Temperaturangaben °C).

**Beispiel 1**

	Isocyanat:	Stabilisator	(FZ) Farbzahl (ALPHA)* nach 6, 15 und 21 Tagen bei 50°C
5			
	Desmodur T 80® (Toluoldiisocyanat; 2,4 80 % 2,6 20 %)	-	10 - 50 - 1000
		30 ppm BHT	- 5 - 250
10		100 ppm BHT	- - 150
		30 ppm BHPME	- - 50
		10 ppm BHPME	- - 100

15 Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß 10 ppm BHPME-Zusatz eine bessere Stabilisatorwirkung zeigt als 100 ppm Zusatz von BHT

\* Farbzahl nach DIN 53 409 (Juli '67) bzw. ISO (Juli 1988)

**Beispiel 2**

20

Desmodur 44 M® (Diphenylmethandiisocyanat)

Probe A	44 M®	500 g + 50 mg BHT
Probe B	44 M®	500 g + 50 mg BHPME
Probe C	44 M®	ohne Zusatz

Die Proben wurden einem UV-Bestrahlungstest unterzogen, um das Vergilbungsverhalten zu untersuchen. Nach 70 Stunden Belichtung wurden von diesen Proben Farbzahlen nach APHA vermessen.

25

## FZ (APHA)

Probe A	100
Probe B	40
Probe C	250
vor der Bestrahlung	0 - 5

**Beispiel 3**

Isocyanat	Stabilisator	Farbzahl (FZ) (APHA)	Reinheit (GC)
Desmodur T 80®	100 ppm BHT	5 - 10	99,9 %
	30 ppm BHPME	5 - 10	99,9 %

5

Das Isocyanat wurde 5 mal auf 60°C erwärmt und wieder abgekühlt.

**Patentansprüche**

1. Verwendung von 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionsäureestern als Stabilisatoren für organische Polyisocyanate.  
5
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxy-phenylpropionsäuremethylester (BHPME) als Stabilisator für organische Polyisocyanate eingesetzt wird.
- 10 3. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxy-phenylpropionsäureester in Mengen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die Polyisocyanate, eingesetzt werden.
- 15 4. Verwendung der Hydroxyphenylpropionsäureester nach Anspruch 1 in Kombination mit an sich bekannten Stabilisatoren für Polyisocyanate.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 99/01689

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 C07C263/18 C08K5/134

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C07C C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	WO 99 16821 A (BOCCUZZI ROSEMARIE A ; CALABRESE RONALD A (US); UNIROYAL CHEM CO IN) 8 April 1999 see page 1 - page 2; claim 1 ---	1-4
X	EP 0 445 608 A (BAYER AG) 11 September 1991 see the whole document ---	1-4
A	US 4 064 157 A (NAFZIGER JOHN L ET AL) 20 December 1977 cited in the application see abstract -----	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 June 1999

Date of mailing of the international search report

24/06/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Arias-Sanz, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/01689

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9916821 A	08-04-1999	NONE	
EP 0445608 A	11-09-1991	DE 4007074 A	12-09-1991
		DE 4041516 A	25-06-1992
		AU 642212 B	14-10-1993
		AU 7209091 A	12-09-1991
		CA 2037085 A	08-09-1991
		DE 59101819 D	14-07-1994
		ES 2055472 T	16-08-1994
		JP 6092925 A	05-04-1994
		US 5175349 A	29-12-1992
		CH 681805 A	28-05-1993
US 4064157 A	20-12-1977	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

II ationales Aktenzeichen  
PCT/EP 99/01689

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C07C263/18 C08K5/134

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C07C C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	WO 99 16821 A (BOCCUZZI ROSEMARIE A ; CALABRESE RONALD A (US); UNIROYAL CHEM CO IN) 8. April 1999 siehe Seite 1 - Seite 2; Anspruch 1	1-4
X	EP 0 445 608 A (BAYER AG) 11. September 1991 siehe das ganze Dokument	1-4
A	US 4 064 157 A (NAFZIGER JOHN L ET AL) 20. Dezember 1977 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung	1-4

☐

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. Juni 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

24/06/1999

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Arias-Sanz, J

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/01689

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9916821 A	08-04-1999	KEINE	
EP 0445608 A	11-09-1991	DE 4007074 A	12-09-1991
		DE 4041516 A	25-06-1992
		AU 642212 B	14-10-1993
		AU 7209091 A	12-09-1991
		CA 2037085 A	08-09-1991
		DE 59101819 D	14-07-1994
		ES 2055472 T	16-08-1994
		JP 6092925 A	05-04-1994
		US 5175349 A	29-12-1992
		CH 681805 A	28-05-1993
US 4064157 A	20-12-1977	KEINE	

(19)  Canadian  
Intellectual Property  
Office

An Agency of  
Industry Canada

Office de la Propriété  
Intellectuelle  
du Canada

Un organisme  
d'Industrie Canada

(11) **CA 2 325 034**

(13) **A1**

(40) 30.09.1999

(43) 30.09.1999

(12)

(21) 2 325 034

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C07C 263/18, C08K 5/134**

(22) 15.03.1999

(85) 20.09.2000

(86) PCT/EP99/01689

(87) WO99/48863

(30) 198 13 136.4 DE 25.03.1998

(72)

RABE, HANSJURGEN (DE).  
GUPTA, PRAMOD (DE).

(71)

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,  
D 51368, LEVERKUSEN, XX (DE).

(74)

SWABEY OGILVY RENAULT

(54) STABILISATION DE POLYISOCYANATES ORGANIQUES

(54) STABILISATION OF ORGANIC POLYISOCYANATES

(57)

The present invention relates to the use of 3,5-Di.tert.-butyl-4-hydroxy- phenyl propionic acid esters for stabilisation of organic polyisocyanates.



(72) RABE, HANSJURGEN, DE  
(72) GUPTA, PRAMOD, DE  
(71) BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, DE  
(51) Int.Cl.<sup>6</sup> C07C 263/18, C08K 5/134  
(30) 1998/03/25 (198 13 136.4) DE  
(54) **STABILISATION DE POLYISOCYANATES ORGANIQUES**  
(54) **STABILISATION OF ORGANIC POLYISOCYANATES**

(57) L'invention concerne l'utilisation d'esters d'acides 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxy-phénylpropioniques pour stabiliser des polyisocyanates organiques.

(57) The present invention relates to the use of 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxy-phenyl propionic acid esters for stabilisation of organic polyisocyanates.



**Stabilisation of organic polyisocyanates**

**Abstract**

- 5 The present invention relates to the use of 3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionic esters for stabilising organic polyisocyanates.

**Stabilisation of organic polyisocyanates**

The present invention relates to the use of 3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionic esters for stabilising polyisocyanates.

5

The organic isocyanates have attained great importance in the production of polyurethane plastics. Thus, for example, the organic polyisocyanates together with polyols (polyether polyols and polyester polyols) are used for the production of foams, fibres, films, elastomers and coatings.

10

However, the organic polyisocyanates have a tendency to discolour during storage, even at low temperatures. This property is particularly marked when storage at elevated temperatures is necessary, for example, for a homogeneous reaction when the solid polyisocyanates together with co-reactants, such as polyether polyols, polyester polyols or glycols, are to be converted to urethanes. In the production of prepolymers, too, the NCO-OH reaction has to be carried out at elevated temperatures. In the course of this it is observed that the isocyanates discolour very rapidly if no stabilisation has been carried out.

15

20 The addition of various stabilisers to organic polyisocyanates in order to lessen the tendency of the organic polyisocyanates to discolour has already been proposed. Known stabilisers are, for example, sterically hindered phenols, dialkyldiphenylamines, phenothiazines, phosphites or mixtures of representatives from these classes of substances (cf., for example, US 3 715 301, US 4 064 157, DT-OS 1 668 275, DT-AS  
25 1 618 845).

2,6-di-tert.-butyl-4-methylphenol (BHT), alone or in combination with other compounds of the classes of stabilisers listed above, is most frequently used for stabilising organic polyisocyanates.



- 2 -

5 The disadvantage of BHT is the relatively high volatility and tendency to migrate into polyurethanes covering substrates as well as the resulting strong yellowing of the substrates in an atmosphere containing NO<sub>x</sub>. Stabilisers without these disadvantages are therefore of interest and it was the object of the present invention to provide such materials.

10 The present invention provides the use of 3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionic esters as stabilisers for organic polyisocyanates, in particular for aromatic polyisocyanates.

The most suitable esters of the above-mentioned phenylpropionic acid are: the methyl, ethyl, propyl and tert. butyl ester, in particular the methyl ester (BHPME).

15 Reactions with polyisocyanates demand a balanced reactivity, which should not be influenced either by traces of other compounds such as, for example, antioxidants.

Surprisingly, it has been found that even the smallest amounts of 3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionic esters, of from 0.001 to 0.1 wt.%, preferably from 0.001 to 0.003 wt.%, based on polyisocyanate, are effective.

20 BHPME, which is produced, for example, by base-catalysed addition of methyl acrylate to 2,6-di-tert.-butylphenol and is available commercially, is suitable for all commonly used polyisocyanates, including aliphatic, aromatic and cycloaliphatic polyisocyanates. Examples which may be mentioned are: ethylene diisocyanate, 25 tetramethylene diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, 4,4'-methylenebis(cyclohexyl diisocyanate), m-phenylene diisocyanate, p-phenylene diisocyanate, tolylene 2,4-diisocyanate, tolylene 2,6-diisocyanate, 4,4'-methylenebis(phenyl isocyanate), 2,3'-methylenebis(phenyl isocyanate), 2,3-methylenebis(phenyl isocyanate), tolylene 2,4,6-triisocyanate.

Le A 32 924-Foreign

- 3 -

The phenylpropionic esters according to the invention may also be used in combination with known isocyanate stabilisers.

5 The organic polyisocyanates stabilised in this way exhibit a very greatly diminished tendency to discolour when stored at elevated temperatures and can be used with advantage for the production of polyurethanes. The polyurethanes are, for their part, used for the production of foams, films, coatings or elastomers.

10 The subject matter of the present invention is explained in more detail with the aid of the following Examples (% data in each case denote wt.% and all temperature data denote °C).

Le A 32 924-Foreign

- 4 -

Example 1

5	Isocyanate:	Stabiliser	Colour index (ALPHA)* after 6, 15 and 21 days at 50°C
	Desmodur T 80® (Toluene diisocyanate; 2,4 80% 2,6 20%)		10 - 50 - 1000
		30 ppm BHT	- 5 - 250
10		100 ppm BHT	- - 150
		30 ppm BHPME	- - 50
		10 ppm BHPME	- - 100

15 From this list it follows that addition of 10 ppm of BHPME exhibits a better stabilising action than does addition of 100 ppm of BHT.

\* Colour index in accordance with DIN 53 409 (July '67) or ISO (July 1988)

Example 2

20

Desmodur 44 M® (diphenylmethane diisocyanate)

	Sample A	44 M®	500 g + 50 mg BHT
	Sample B	44 M®	500 g + 50 mg BHPME
25	Sample C	44 M®	without additive

The samples were subjected to a UV irradiation test in order to investigate the yellowing behaviour. After exposure to light for 70 hours, colour indices of these samples were measured by the APHA method.

Le A 32 924-Foreign

- 5 -

## Colour index (APHA)

	Sample A	100
	Sample B	40
5	Sample C	250
	Before irradiation	0 - 5

Example 3

10	Isocyanate	Stabiliser	Colour index (APHA)	Purity (GC)
	Desmodur T 80®	100 ppm BHT	5 - 10	99.9%
		30 ppm BHPME	5 - 10	99.9%

15 The isocyanate was heated to 60°C and cooled again 5 times.

Le A 32 924-Foreign

- 6 -

Claims

1. Use of 3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionic esters as stabilisers for organic polyisocyanates.  
5
2. Use according to claim 1, characterised in that methyl 3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionate (BHPME) is used as stabiliser for organic polyisocyanates.
- 10 3. Use according to claim 1, characterised in that the 3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionic esters are used in quantities of from 0.001 to 0.1 wt.%, based on the polyisocyanates.
- 15 4. Use of the hydroxyphenylpropionic esters according to claim 1 in combination with known *per se* stabilisers for polyisocyanates.